

**2019/2020. õa keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded**  
**11.-12. klass**

**Ülesanne 1. Või-happe keemia (8 p)**

Butaanhape ehk või-hape on ebaseeldiva lõhnaga karboksüülhape. Seda võib saada näiteks butaan-1-ooli reageerimisel kaaliumpermanganaadiga happelises keskkonnas.

**a)** Lisa reaktsioonivõrrandisse puuduvad koefitsiendid:



Butaanhappe reageerimisel ammoniaagiga tekib ühend **A**. Butaanhappe ja potase ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) reageerimisel tekib aga ühend **B**, vesi ja värvitu gaas.

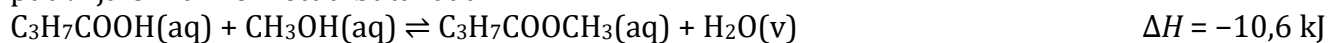
**b)** Kirjuta ning tasakaalusta mõlemad reaktsioonivõrrandid. (2)

**c)** Järjesta butaanhape, butaan, butanoon ja butaan-1-ool keemistemperatuuri kasvu järjekorras. (1,5)

**d)** Kirjuta lahtrisse ✓, kui aine on toatemperatuuril vees lahustuv ( $> 1 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$  vees). (1,5)

	Butaanhape	Butaan	Butanoon	Butaan-1-ool
Lahustuv				

Butaanhappe ja metanooli happekatalüütilises tasakaalulises reaktsioonis tekib puuviljalõhnaline metüülbutanaat:



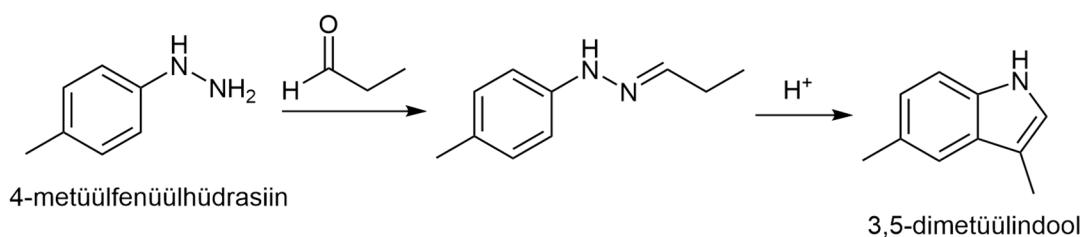
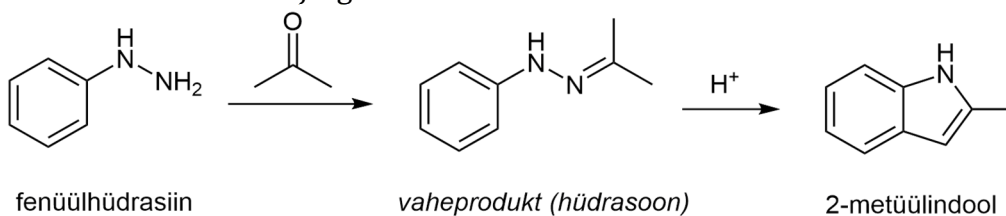
**e)** Märki lahtrisse ✓, et kirjeldada, kuidas mõjutab tasakaalu ja pärisuunalise reaktsiooni kiirust

**i)** temperatuuri tõstmine, **ii)** kokkuvalatavate lahuste segamine, **iii)** vee lisamine ja **iv)** metanooli lisamine. (2)

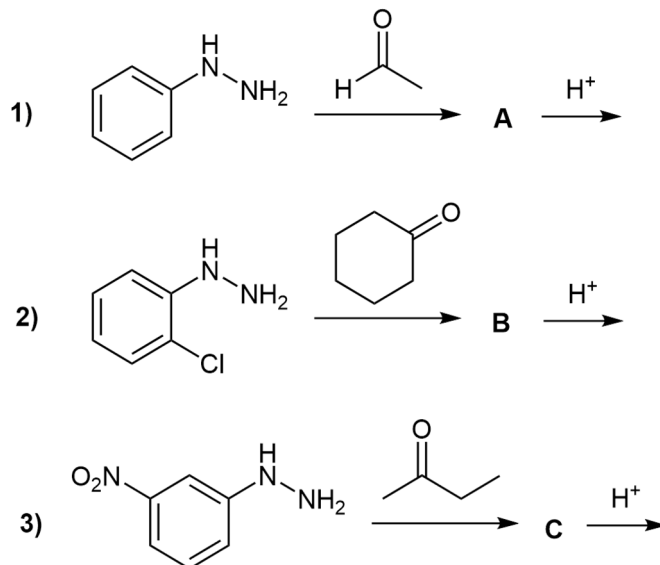
	Tasakaal			Pärisuunalise reaktsiooni kiirus		
	Nihkub saaduste suunas	Nihkub lähteainete suunas	Ei nihku	Kasvab	Kahaneb	Ei muutu
<b>i)</b>						
<b>ii)</b>						
<b>iii)</b>						
<b>iv)</b>						

**Ülesanne 2. Fischeri indooli süntees (12 p)**

Fischeri indoolkondensatsioon on üks vanimaid orgaanilises sünteesis tuntud tsükli saamise reaktsioone, mille avastas 1883. aastal Emil Fischer. Indooli süntees lähtub fenüülhüdrasiinist (mille aromaatses tuumas võib olla täiendavaid asendajaid) ning aldehüüdist või ketoonist. Esmalt moodustub hüdrasoon, mis asetub happekatalüütiliselt ümber indoolseks produktiks. Reaktsiooni käiku aitavad mõista järgmised näited:



Järgnevalt on ära toodud kolme Fischeri indooli sünteesi lähteainete struktuurivalemid.



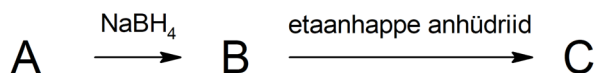
Kirjuta iga reaktsiooni (1–3) jaoks:

- a) Lähteainete (asendatud hüdrasiini ja karbonüülühendi) nomenklatuursed nimetused. (3)  
 b) Hüdrasoone vaheprodukti (A, B, C) struktuurivalem. (3)  
 c) Kõikide võimalike indoolsete produktide struktuurivalemid. (6)

### Ülesanne 3. Aromaatsed ühendid (10 p)

Aromaatne ühend **X** sisaldab massi järgi 17% hapnikku. **X**-i nitreerimisel sõltub nitreerituse aste võrdeliselt lämmastikhappe kontsentratsioonist. Reageerimisel lahja lämmastikhappe lahusega on üheks saaduseks *para* asendis monoasendatud ühend **A**. Ühe tuntud ravimi laboratoorsel sünteesil redutseeritakse **A** ning saadakse ühend **B**, mis seejärel reageerib etaanhappe anhüdriidiga (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) ning tekib ravim **C** (151 g/mol).

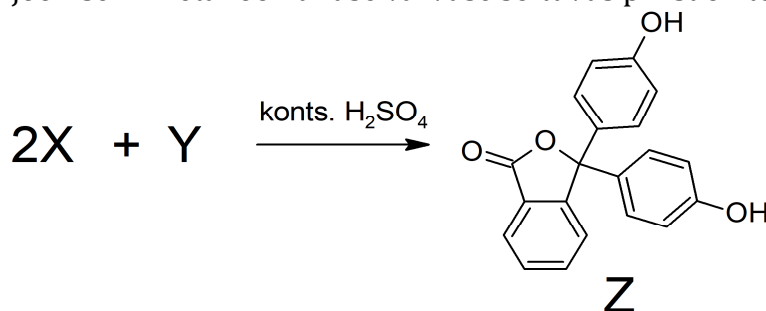
- a) Kirjuta ühendite **X**, **A**–**C** struktuurivalemid ja süstemaatilised nimetused. (6)



Ühendi **X** happekatalüütilisel reageerimisel kontsentreeritud lämmastikhappes saadakse pikriinhape (229 g/mol), mida tuntakse ka miinikollasena Muhu seelikute kollase värvi järgi, mida saadi Esimese maailmasõja aegsetest meremiinidest. Rohkem leiab pikriinhape aga kasutust lõhkeainena.

- b) Kirjuta pikriinhappe struktuurivalem. (1)

Ühendi **X** reageerimisel ainega **Y** (suhtes 2:1) saadakse pH indikaator **Z**, mille **H<sub>2</sub>In** vormi struktuur on toodud joonisel. **Z**-i etanoolilahuse värvuse sõltuvus pH-st on toodud tabelis 1.



Tabel 1. Indikaator **Z**-i etanoolilahuse värvuse sõltuvus pH-st.

pH	< 0	0–8,2	8,2–10,0	> 10,0
värvus	oranž	värvitu	fuksiarosa	värvitu
indikaatori vorm	H <sub>3</sub> In <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> In ( <b>Z</b> )	In <sup>2-</sup>	In(OH) <sup>3-</sup>

- c) Kirjuta ühendi Y struktuurivalem. (1)  
 d) Kirjuta  $H_3In^+$  ja  $In^{2-}$  struktuurivalemid. (2)

#### Ülesanne 4. Uurea ja pH (10 p)

Vee lämmastikusisalduse kirjeldamiseks kasutatakse mõistet nitraat-lämmastik (tähis  $NO_3-N$ ), mis näitab nitraatioonides asuvate lämmastiku aatomite kontsentratsiooni vees.

- a) Kui nitraat-lämmastiku kontsentratsioon kaevuvees on  $10 \text{ mg/dm}^3 NO_3-N$ , siis kas nitraatioonide soovituslik piirmäär  $50 \text{ mg/dm}^3$  on ületatud? Põhjenda arvutustega. (1)

Kolm võimalikku ühendit väetisena kasutamiseks on urea ( $CO(NH_2)_2$ ,  $1,32 \text{ g/cm}^3$ ), ammooniumnitraat ( $NH_4NO_3$ ,  $1,73 \text{ g/cm}^3$ ) ja ammoniaak ( $NH_3$ ,  $682 \text{ kg/m}^3$ ). Ureat ja ammooniumnitraati transporditakse graanulitena, ammoniaaki vedelikuna. Ainete tihedused on toodud transportimise hetkel.

- b) Arvuta, millises väetises on kõige rohkem lämmastikku ühe kuupsentimeetri kohta. (3)

Pinna ureabakterite, vee ja õhuhapniku abil toimuvad ureaga järgmised reaktsioonid:

- $(NH_2)_2CO + 2 H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$
- $(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow NH_4HCO_3 + NH_3 \cdot H_2O$  (pH tõuseb)
- $2 NH_3 + 4 O_2 \rightarrow 2 HNO_3 + 2 H_2O$  (pH väheneb)
- $HNO_3 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + NH_4HCO_3$  (pH väheneb)
- $HNO_3 + NH_4HCO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$  (pH väheneb)

Kui saadused ei reageeri teiste pinnases olevate ühenditega, võib eeldada, et pinnase pH ( $-\log[H^+]$ ) on tingitud reaktsioonide  $H_2O + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$  ( $K_1 = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ) ja  $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$  ( $K_2 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ) tasakaaludest, mida kirjeldab Henderson-Hasselbalchi võrrand:

$$K = \frac{[A^{z-1}][H^+]}{[HA^z]}$$

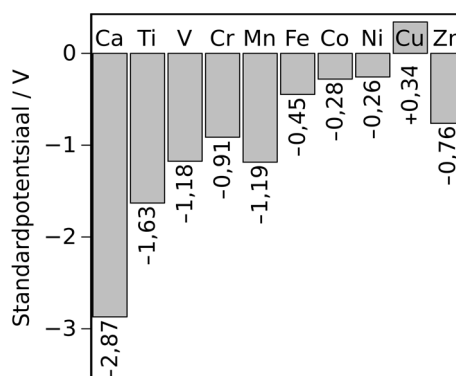
- c) Eeldades, et saadused jäävad pinnasesse lahustununa, arvuta lahuse pH pärast: (5)

1. ja 2. reaktsiooni toimumist, kui hüdrolüüsus  $4,8\%$   $NH_4^+$  ioonidest;
- 1.-4. reaktsiooni toimumist, kui oksüdeerus täpselt  $12,5\%$  lämmastikuühenditest;
- 1.-5. reaktsiooni toimumist, kui oksüdeerus täpselt  $24\%$  lämmastikuühenditest.

- d) Arvuta, mitu  $m^3$  vett on vaja, et lahjendada lämmastikhape, mis võib teoreetiliselt tekkida täpselt  $1 m^3$  ureast, soovitusliku piirmäärani. (1)

#### Ülesanne 5. Metallide aktiivsuse seaduspärasus (10 p)

Ühendi redoks-omadusi kirjeldab selle standardpotentsiaal ( $E^\circ$ ), mis näitab ühendi oksüdeerimisvõimet.  $E^\circ$  väärtus antakse redutseerimise poolreaktsiooni kohta standardtingimustel vesilahuses. Graafik kujutab  $E^\circ$  sõltuvust elemendist 4. rea katioonide 2-elektronilise redutseerumise näitel:  $M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$ . Mida kõrgem on  $E^\circ$  väärtus, seda tugevam oksüdeerija on vastav  $M^{2+}$  ioon. See tähendab, et kõrgema standardpotentsiaaliga elemendi  $M^{2+}$  ioon saab oksüdeerida madalama standardpotentsiaaliga elemendi M lihtainet.



- a) Kuidas muutub  $M^{2+}$  iooni oksüdeerimisvõime perioodilisustabeli 4. reas vasakult paremale?

- kasvab  
 kahaneb

(0,5)

- b) Kirjuta trendist kõrvale kalduvate elementide sümbolid. (1)

- c) Kirjuta kõige tugevam ja kõige nõrgem oksüdeerija toodud  $M^{2+}$  ioonidest. (1)

- d) Näita noolega järgmise reaktsiooni kulgemise suunda:  $Zn^{2+} + Cu \rightarrow Cu^{2+} + Zn$ . (0,5)

Standardpotentsiaali madalam väärtus näitab  $M^{2+}$  iooni suuremat stabiilsust, mis sõltub peamiselt iooni elektronkonfiguratsioonist ja selle vastastikmõjust keskkonnaga. Mida kõrgem

oniooni laeng ja väiksemiooni suurus (ehk suurem laengutihedus), seda enam vesilahus vastavatiooni stabiliseerib. Väga stabiilsed on vääriskaasi konfiguratsiooniga ioonid, kuid ka ioonid, mille d-alanivoo on kas pooltäidetud või täiesti täidetud.

e) Vali tegur(id), mis seletab(seletavad), miks  $E^\circ(\text{Ca}/\text{Ca}^{2+})$  väärtus on teiste sama rea elementide  $E^\circ(\text{M}/\text{M}^{2+})$ -st tunduvalt madalam. (1)

- suuremiooni laeng
- väiksemiooni raadius
- elektronkonfiguratsioon
- pooltäidetud või täiesti täidetud d-alanivoo

f) Vali tegur(id), mis seletab(seletavad), miks punktis b) leitud elemendid üldisest trendist kõrvale kalduvad. (2)

- suuremiooni laeng
- väiksemiooni raadius
- elektronkonfiguratsioon
- pooltäidetud või täiesti täidetud d-alanivoo

g) Kirjuta vase aatomi elektronkonfiguratsioon. (1)

h)  $\text{Cu}^{2+}$  ja  $\text{Cu}^+$  standardpotentsiaalid on vastavalt +0,34 V ja +0,52 V, mis viitab  $\text{Cu}^{2+}$ iooni suuremale stabiilsusele. Tõmba joon alla sõnale, mis kirjeldab õigesti ionide omadusi:

- $\text{Cu}^{2+}$  raadius on suurem/väiksem kui  $\text{Cu}^+$  raadius.
- $\text{Cu}^{2+}$  laeng on suurem/väiksem kui  $\text{Cu}^+$  laeng.
- $\text{Cu}^{2+}$  elektronkonfiguratsioon on stabiilsem/ebastabiilsem kui  $\text{Cu}^+$  elektronkonfiguratsioon.
- $\text{Cu}^{2+}$  ja  $\text{Cu}^+$  suhtelise stabiilsuse puhul on elektronkonfiguratsioon olulisem/ebaolulisem kui vastastikmõju vesilahusega. (3)

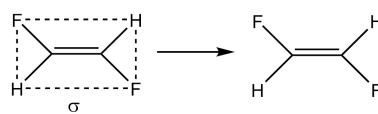
## Ülesanne 6. (20 p)

### Osa I - Molekulide sümmeetria

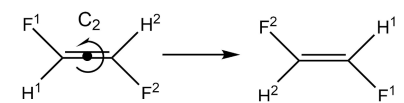
Molekule saab eristada muuhulgas ka nende sümmeetria alusel. Igale molekulile on omased kindlad sümmeetria elemendid, mille rakendamisel võtab molekul kuju, mis ei erine molekuli esialgsest kujust. Järgnevalt on toodud mõned sellised elemendid ning näited *trans*-difluoroeteeni näol.

- Sümmeetriatasand ( $\sigma$ ) – tasand, mis jagab molekuli kaheks identseks osaks ning mille suhtes on tekkinud osad üksteise peegelpildid.

Sümmeetriatasand (paberi tasandil)

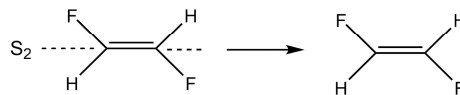


$C_2$  pöördtelg (risti paberi tasandiga)

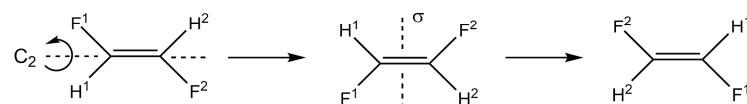


- Pöördtelg ( $C_n$ ) – telg, mille suhtes molekuli pööramisel  $\frac{360}{n}$  kraadi võrra taastub molekuli esialgne kuju.

$S_2$  peegelpöördtelg



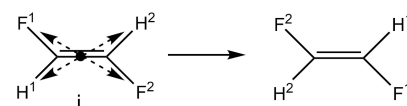
ehk



- Identsus ( $E$ ) – vastab mitte millegi tegemisele ning on võrdne  $C_1$  teljega. Identsust omavad kõik molekulid.

- Peegelpöördtelg ( $S_n$ ) – telg, mille suhtes molekuli pööramisel  $\frac{360}{n}$  kraadi võrra ning seejärel peegeldamisel

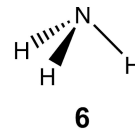
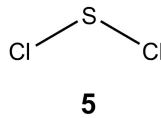
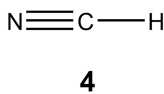
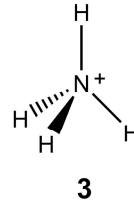
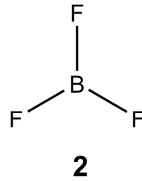
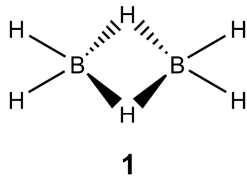
Inversioonitsenter



teljega risti oleva tasandi suhtes taastub molekuli esialgne kuju.

- Inversioonitsenter (i) – punkt molekuli keskel, läbi mille aatomeid peegeldades taastub molekuli esialgne kuju. Aatomite koordinaadid muutuvad kui  $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ . Inversioon on võrdne  $S_2$  teljega.

a) Vali ühendite **1–6** seast osakesed, mida kirjeldavad järgmised sümmeetria elementide loetelud:



i) E, üks  $C_2$ , kaks  $\sigma$

ii) E, kolm  $C_2$ , üks  $C_3$ , neli  $\sigma$ , üks  $S_3$

iii) E, üks  $C_\infty$ , lõpmatu arv  $\sigma$

(3)

b) Tõesta jooniste abiga, et metaanil ( $CH_4$ ) on neli  $S_4$  telge.

(3)

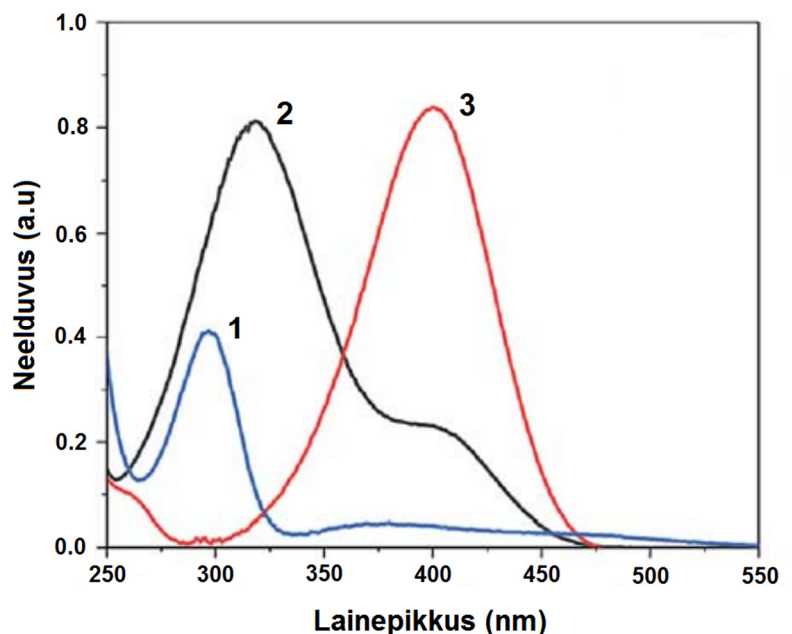
## Osa II - Nitrofenooli keemia

Naatriumborohüdriid ( $NaBH_4$ ) on levinud reagent orgaanilises sünteesis.  $NaBH_4$  sobib hästi näiteks ketoonide ja aldehüüdide redutseerimiseks. Katalüsaatori juuresolekul saab redutseerida ka nitrorühmi sisaldavaid ühendeid, näiteks *p*-nitrofenooli (*p*-NF).  $NaBH_4$  lisamisel kahvatukollasele *p*-nitrofenooli lahusele muutub lahuse värvus erkkollaseks nitrofenolaatioonide (*p*-NFL) moodustumise tõttu. Katalüsaatori lisamisel lahuse kollane värvus väheneb, sest *p*-NFL redutseerub *p*-aminofenooliks (*p*-AF) ning lõpuks kaob lahusest värvus täielikult.

Reaktsiooni kulgu saab jälgida UV-vis spektroskoopia abil, sest antud osakesed neelavad kiirgust UV ja nähtavas spektriosas erinevalt. Selleks mõõdetakse kiirguse neeldumist lahuses kindlas lainepikkuste vahemikus ja seejärel joonistatakse neelduvuse sõltuvus neeldunud valguse

lainepikkusest. Neelduvust ( $A$ ) seob osakese kontsentratsiooniga lahuses Beer–Lamberti võrrand:  $A = \epsilon cl$ , kus  $\epsilon$  ( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) on konstant, mis iseloomustab, kui palju valgust neelab lahus kindlal lainepikkusel. Osakese kontsentratsiooni lahuses tähistab  $c$  ( $M$  ehk  $\text{mol}/\text{dm}^3$ ) ning  $l$  on lahust sisaldava anuma (küveti) läbimõõt sentimeetrites.  $\epsilon$  võib olla igal lainepikkusel erinev ning lisaks võib  $\epsilon$  olla erinevate osakeste jaoks samal lainepikkusel erinev.

Neeldumismaksimumiks ( $A_{\text{max}}$ ) nimetatakse suurimat neelduvust osakese neeldumisspektris (vt joonist). Kuna *p*-NF, *p*-NFL ja *p*-AF neeldumismaksimumid paiknevad

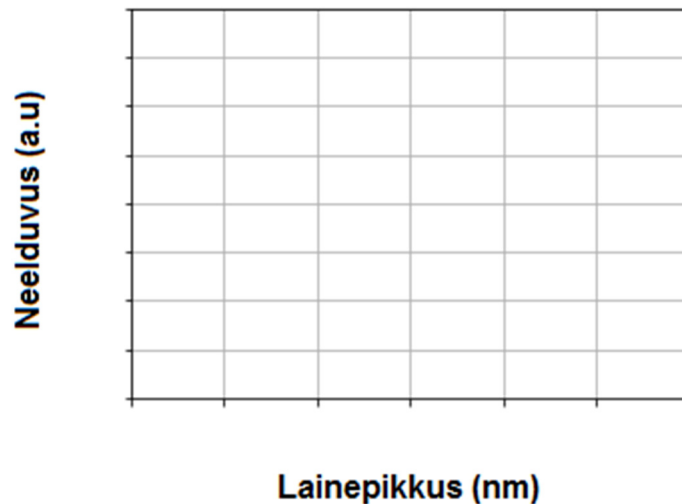


erinevatel lainepikkustel, on ka lahuste värvused erinevad. Joonisel on toodud nende osakeste neeldumisspektrid (tähistatud suvalises järjekorras numbritega 1–3). **NB!** Lahuste kontsentratsioonid on samas suurusjärgus, kuid mitte võrdsed.

a) Vali joonte 1–3 seast iga osakese jaoks õige neeldumisspekter. (2)

Nitrofenooli redutseerimise uurimiseks valmistati *p*-NF lahus, kuhu lisati liias  $\text{NaBH}_4$  nii, et kogu *p*-NF konverteeriti *p*-NFL-ks. Saadud lahuse neeldumismaximumiks mõõdeti  $A_{\text{max}} = 1,87$ . Seejärel lisati lahusesse katalüsaatorit ning mõõtmisi korrati regulaarselt. Katalüsaatori lisamisest tuleneva muutuse lahuse ruumalal võib lugeda tühiseks.

b) On teada, et  $\epsilon_{\text{max}}(p\text{-NFL}) = 18700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ning  $\epsilon_{\text{max}}(p\text{-AF}) = 1798 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Kanna telgedele sobivad väärtuste vahemikud ja visanda lahuse neeldumisspekter hetkel, kui on redutseeritud 80% *p*-NFL-st. Näita lahenduses enda arvutuskäike. (4)



Üheks sobivaks katalüsaatoriks on kulla nanoosakesed. Nanoosakestel redutseerimise kineetikat kirjeldab Langmuiri–Hinshelwoodi mehhanism. Esimesel sammul adsorbeeruvad (kinnituvad) *p*-NF ja  $\text{BH}_4^-$  pöördvalt katalüsaatorile. Molekulid saavad adsorbeeruda vaid nanoosakese vabadele adsorptsioonitsentritele, mille tasakaaluline kontsentratsioon on  $[S]$ . Esialgu on kõik tsentrid vabad ja nende kontsentratsioon on  $[S]_0$ . Peale osakeste adsorbeerumist toimub redutseerimine ning viimase sammuna eraldub produkt nanoosakese pinnalt.

Nanoosakese pinna täitumisaste  $\theta$  on defineeritud suvalise osakese X jaoks kui  $\theta_A = [SX]/[S]_0$ , kus SX on tsentri kinnitunud osake. Adsorptsiooni tasakaalukonstant X jaoks ( $K_X$ ) kirjeldab seondunud X, vabade tsentrite ning vaba X suhet ning omab arvulist väärtust.  $K_X$  on võrdne adsorbeerunud osakese X tasakaalulise kontsentratsiooniga, mis on jagatud vabade X osakeste ning vabade tsentrite tasakaaluliste kontsentratsioonide korrutisega. Matemaatiliselt,  $K_X = [SX]/([S] \cdot [X])$ , kus nurksulgudega tähistatakse vastava osakese kontsentratsiooni ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ). Olgu  $\theta_{\text{NF}}$  ja  $\theta_{\text{B}}$  vastavalt *p*-NF ning  $\text{BH}_4^-$  täitumisastmed ning  $K_{\text{NF}}$  ja  $K_{\text{B}}$  vastavalt *p*-NF ning  $\text{BH}_4^-$  adsorptsiooni tasakaalukonstandid.

c) Avalda  $\theta_{\text{NF}}$  ja  $\theta_{\text{B}}$  läbi  $K_{\text{NF}}$ ,  $K_{\text{B}}$ ,  $[\text{NF}]$  ja  $[\text{BH}_4^-]$ . Eelda, et süsteem on tasakaaluolekus, st osakeste kontsentratsioonid ajas ei muutu. (2)

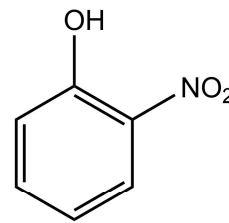
Redutseerimise üldine kiirus avaldub läbi võrrandi  $d[\text{NF}]/dt = -kS\theta_{\text{NF}}\theta_{\text{B}}$ , kus  $S$  on nanoosakeste kogupindala ja  $k$  on redutseerimise kiiruskonstant. Redutseerimise kiirus sõltub mitmest parameetrist, kuid eksperimentaalselt on täheldatav nn pseudo-esimest järku kineetika, st reaktsiooni kiirust saab väljendada ka kui  $d[\text{NF}]/dt = -k_{\text{app}}[\text{NF}]$ , kus  $k_{\text{app}}$  on näiv kiiruskonstant ( $\text{s}^{-1}$ ).

d) Avalda  $k_{\text{app}}$  läbi  $k$ ,  $S$ ,  $K_{\text{NF}}$ ,  $K_{\text{B}}$ ,  $[\text{NF}]$  ja  $[\text{BH}_4^-]$ . (1)

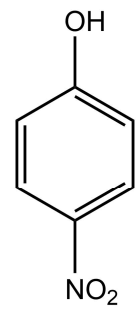
e) Mida võiks muuta kulla nanoosakeste juures, et tõsta nende katalüütilist aktiivsust samade reaktsioonitingimuste, kontsentratsioonide ja katalüsaatori hulga juures? Põhjenda oma vastust. (2)

Nanoosakeste iseloomustamiseks tehti eksperimentaalselt kindlaks  $k_{app}$  väärtused kahe nitrofenooli isomeeri (*o*-NF ja *p*-NF, vt joonis) jaoks erinevatel temperatuuridel. Kogutud andmete põhjal määrati reaktsioonide aktivatsioonienergiatega väärtused, milleks saadi  $E_a(p\text{-NF}) = 99,40 \text{ kJ/mol}$  ja  $E_a(o\text{-NF}) = 100,59 \text{ kJ/mol}$ . Reaktsiooni kiiruskonstant on seotud temperatuuriga Arrheniuse võrrandi kaudu, kus  $E_a$  on reaktsiooni aktivatsioonienergia,  $const$  on konstant ning  $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ :

$$\text{Arrheniuse võrrand: } k_{app} = const \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$



*o*-nitrofenool



*p*-nitrofenool

- f) Millised vastastikmõjud põhjustavad erinevuse  $E_a(p\text{-NF})$  ja  $E_a(o\text{-NF})$  väärtustes? (1)
- g) Arvuta temperatuur (K), mille juures on võrdsete algkontsentratsioonide korral *p*-NF redutseerimine 1,5 korda kiirem kui *o*-NF redutseerimine. (2)